

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



554 204

(43) 国際公開日
2004 年 11 月 4 日 (04.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/094687 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 14/08, 14/34
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005902
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 23 日 (23.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-120461 2003 年 4 月 24 日 (24.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 真宏

(GOTO, Masahiro) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 笠原 章 (KASAHARA, Akira) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 大石 哲雄 (OISHI, Tetsuo) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 土佐 正弘 (TOSA, Masahiro) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 吉原 一紘 (YOSHIHARA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

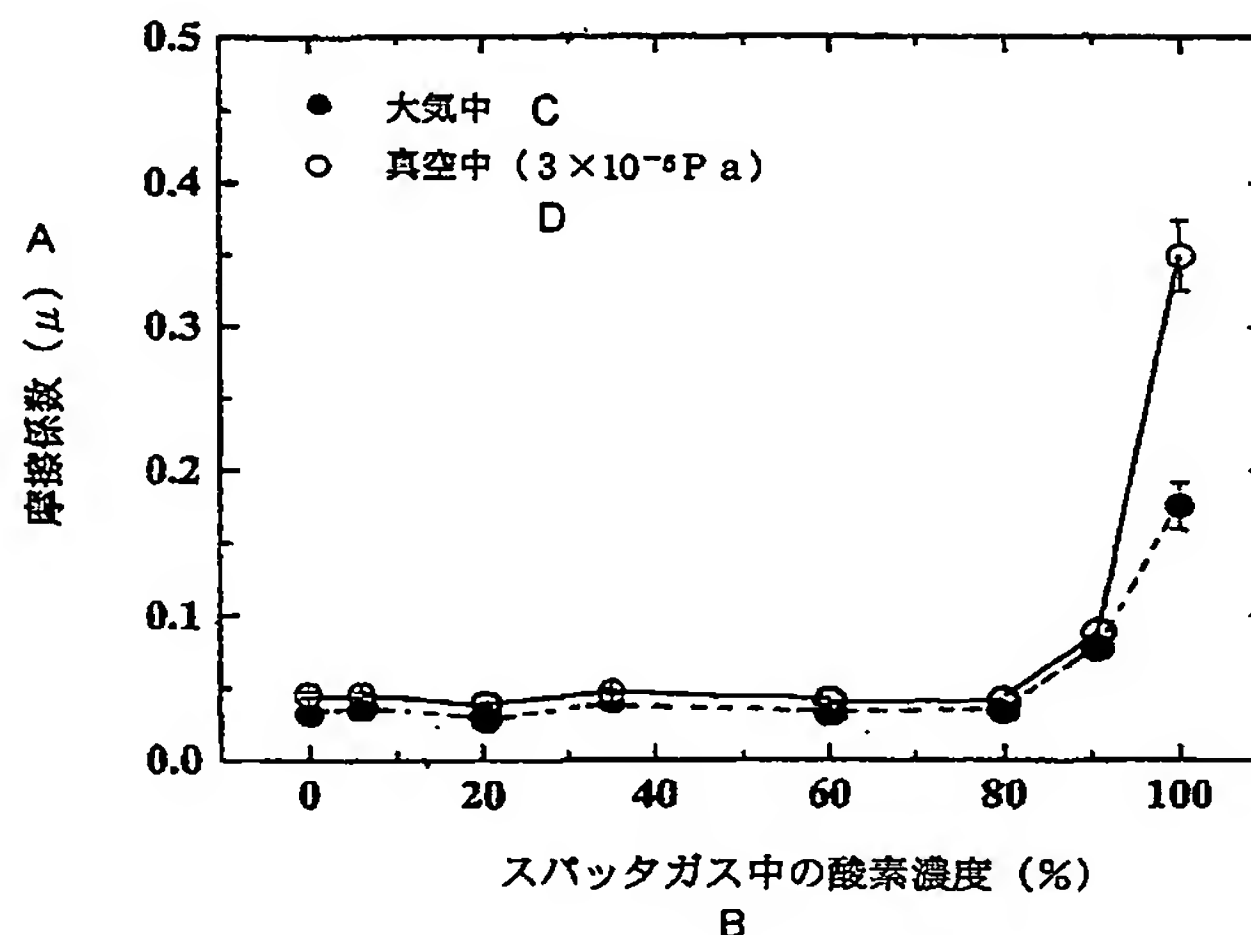
(74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒107-0062 東京都港区南青山 6 丁目 1 1 番 1 号 スリーエフ南青山ビルディング 7 F Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: COPPER OXIDE THIN FILM LOW-FRICTION MATERIAL AND FILM-FORMING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 酸化銅薄膜低摩擦材料とその成膜方法



A...FRICTION COEFFICIENT (μ)
B...OXYGEN CONCENTRATION (%) IN SPUTTERING GAS
C...IN THE ATMOSPHERE
D...IN VACUUM (3 × 10⁻⁵ Pa)

(57) Abstract: A copper oxide thin film mainly containing CuO is formed by a plasma film-forming process on a substrate for film formation. The friction coefficient of the copper oxide thin film can be controlled remarkably low.

(57) 要約: 成膜用基板上にCuOを主とする酸化銅薄膜をプラズマ成膜し、摩擦係数を顕著に低く制御可能とする。

WO 2004/094687 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NL, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

酸化銅薄膜低摩擦材料とその成膜方法

技術分野

この出願の発明は、酸化銅薄膜低摩擦材料とその成膜方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、大気中または超高真空中の摩擦係数が低く制御された酸化銅薄膜低摩擦材料とその成膜方法に関するものである。

技術分野

高温、高湿中で高速回転するタービンや、宇宙ステーションの駆動装置等の極限環境下で駆動される機器や装置の場合には、これらを構成する部材としては低摩擦材料であることが必要であるが、これらの環境下では、高温、高湿環境暴露にともなう部材酸化や部材への原子状酸素の衝突にともなう摩擦係数の増大という問題がある。酸化劣化による摩擦係数の増大である。

この問題点を解消するための方策として、酸化物であって、しかも低摩擦性である材料を用いることが考慮されるが、実際には、このような酸化物材料はほとんど見出されていないのが実情である。

たとえば、原材料が極めて安価で、取扱いが容易でもある銅酸化物については、表面酸化により形成した酸化銅の場合でも、このものが大気中ならびに真空中での摩擦係数がおよそ0.2以上と大きいいため、低摩擦材料としての利用は困難であると考えられてきた。これまでに報告されているものでは、摩擦係数は、大気中で1.6、真空中で0.4と大きいのが実情である（文献1）。

しかしながら、酸化物薄膜を用いた低摩擦材料が実現できれば、極めて安価な原材料を用いることができ、しかも酸化物であることから酸化による摩擦係数の増大の心配がないため、電力分野や航空・宇宙分野な

どのような分野で応用できるものと期待される。

文献 1 : J. R. Whitehead, Proc. Roy. Soc., A210 (1950) 109

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、低い摩擦係数を持つ薄膜の形成を容易にすることのできる、新しい技術手段を提供することを課題としている。

発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第 1 に、成膜用基板上に真空減圧下、CuO を主とする酸化銅薄膜をプラズマ成膜することを特徴とする酸化銅薄膜低摩擦材料の成膜方法を提供する。

また、この出願の発明は、第 2 に、希ガスと酸素ガスとの混合ガスを導入して酸化銅薄膜を成膜することを特徴とする上記の酸化銅薄膜低摩擦材料の成膜方法を提供し、第 3 には、酸化銅薄膜は結晶配向させることを特徴とする成膜方法を、第 4 には、CuO をターゲットとしてプラズマスパッタ成膜することを特徴とする成膜方法を提供する。

そして、この出願の発明は、第 5 には、基板上の酸化銅薄膜であって、その組成において CuO を主として、大気中および 3×10^{-5} Pa の真空減圧中のいずれにおいても摩擦係数が 0.06 以下であることを特徴とする酸化銅薄膜低摩擦材料を提供し、さらに、この出願の発明は、第 6 に、プラズマ成膜された薄膜であることを特徴とする酸化銅薄膜低摩擦材料を、第 7 には、酸化銅薄膜は結晶配向されていることを特徴とする酸化銅薄膜低摩擦材料を、そして第 8 には、上記の酸化銅薄膜により摺動面がコーティングされていることを特徴とする摺動装置をも提供するものである。

従来、銅酸化物は大気中ならびに真空中において摩擦係数が大きく、低摩擦材料としては全く注目されてこなかったが、この出願の発明者は、プラズマ成膜においては CuO、Cu₂O、Cu の 3 成分の組成の変化と、X 線構造解析による結晶成長方位、結晶性といった構造因子の変化を摩擦特性との関係から詳細に検討してきた。この出願の発明は、この

ような詳細な検討の結果から得られた知見に基づいてなされたものである。この出願の発明によって、従来の知識や経験からは全く予期し得ない、低摩擦係数を有する酸化銅薄膜が提供される。この酸化銅薄膜について特筆されることは、大気中においても、また宇宙空間等の超高真空環境においても極めて低レベルの、たとえば0.06以下の摩擦係数をもつものとして提供されることである。このような低い摩擦係数を有する酸化銅薄膜は、精密機器や宇宙関連機器等の摺動面のコーティングとして極めて有用である。そして、この出願の発明により、摩擦特性だけでなく電気特性や光学特性などの諸特性を変化させることも可能となる。

図面の簡単な説明

図1は、酸素濃度を変化させた場合のX線回折スペクトルである。

図2は、ステンレス圧子を用いた時の大気中と超高真空中での酸化銅薄膜の摩擦係数の変化を例示した図である。

図3は、サファイア圧子を用いた時の大気中と超高真空中での酸化銅薄膜の摩擦係数の変化を例示した図である。

図4は、ステンレス圧子の場合の10回の摩擦サイクル試験の平均値としての摩擦係数を酸素濃度との相関として例示した図である。

図5は、サファイア圧子の場合の10回の摩擦サイクル試験の平均値としての摩擦係数を酸素濃度との相関として例示した図である。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は、上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下に、その実施の形態について説明する。

この出願の発明である酸化銅薄膜の成膜方法においては、成膜用基板上にCuOを主とする酸化銅薄膜をプラズマ気相成膜する。

プラズマ成膜は、従来から知られているスパッタリング（スパッタ）やイオンプレーティング等の、いわゆる減圧（真空）下での低温プラズ

マと呼ばれている方法として実施することができる。たとえばマグネトロンスパッタ、高周波励起イオンプレーティング等の方法である。なお、蒸発源物質が用いられる場合には、これらは、抵抗加熱やイオンビーム照射等によって蒸発させることができる。レーザーアブレーション法が採用されてもよい。

この出願の発明の酸化銅薄膜の成膜方法では、たとえば以上のプラズマ成膜の手段を採用し、真空減圧下で成膜する。この際の真空減圧度については、通常は、 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ の範囲が、より好適には、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ の真空減圧度とすることが考慮される。

プラズマ成膜用の真空槽内を上記のと通りの真空減圧度とした後に、プラズマ成膜のために、希ガス、もしくは希ガスと酸素ガスとの混合ガスを導入してプラズマ放電を行う。プラズマ成膜の際の上記の真空減圧度や混合ガス中の酸素ガスの濃度、さらにはプラズマ生成のためのRF（高周波）電力、基板とターゲット間の距離、基板強度等の操作条件は、CuOを主とする酸化銅薄膜をプラズマ成膜することにおいて適宜に定めることができる。より好適には、これらの条件は、成膜された酸化銅薄膜の大気中および真空減圧中での摩擦係数が0.1を超えない範囲とする。摩擦係数が0.1以上になると、特に真空減圧下での摩擦係数の観点から好ましくない。

酸素濃度は0%、すなわち希ガス100%であってもよいが、たとえば、後述の実施例の場合のように、大気中と真空減圧下、特に、指標として示すことのできる $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ の真空下のいずれにおいても摩擦係数が0.06以下となり、両者の場合での摩擦係数の差異が最も小さくなる、酸素濃度3～20%分圧の範囲とすることが好ましく例示される。

このように優れた低摩擦係数の、この出願の発明における酸化銅薄膜は、その組成においては、CuOを主としている。Cu₂O、Cuが混入されていてもよいが、その組成において、CuOが90モル%以上の、

さらには実質的にCuOのみによって構成される。そして、この出願の発明のCuO薄膜で特徴的なことは、その結晶構造が異方性を有し、基板配向性を有していることである。

酸素ガスとともに真空槽内に導入される希ガスについては、アルゴン、ヘリウム、キセノン、クリプトン等であってよい。

また、この出願の発明における基板は、導電体、絶縁体、半導体のうちの各種のものであってよく、その形態も平板状、曲面状、凹凸異形状、その他各種のものとすることができる。

具体的に好適な方法としてはプラズマスパッタ法が例示され、その際のターゲットとしてはCuOが例示される。

この出願の発明は、以上の特徴を持つものであるが、以下に実施例を示し、さらに具体的に説明する。もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。

なお、この出願の発明においては、以下の実施例の説明においても、摩擦係数の測定方法は、M. Goto, et al., J. Vac. Sci. Technol., A20 (4) (2002) 1458 に記載の公知の方法に依拠している。

実施例

ターゲットにCuOを用いたマグネトロンスパッタ蒸着を、汎用性のあるSUS304ステンレス鋼鏡面研磨表面（表面粗さ約40nm）に対して施した。この際の条件は次のとおりとした。

スパッタターゲット：CuO 99.9% 純度

真空度： 1×10^{-5} Pa

RFパワー：100W

基板温度：300K

プレスパッタ時間：5分

スパッタ時間：30分

以上の条件において、アルゴンと酸素との混合ガス中における酸素ガス濃度を0～100%分圧の範囲で変化させ、各々の場合について酸化

銅薄膜を成膜した。

図1には、酸化濃度（分圧％）が、（a）0％、（b）6％、（c）35％、（d）100％の場合のX線回折スペクトルを例示した。また図2および図3には、ステンレス圧子並びにサファイア圧子の各々を用いた時の大気中および超高真空中での酸化銅薄膜の摩擦係数の変化を例示した。図中の真空中（ 3×10^{-5} Pa）の表示は、摩擦係数測定時の真空度を示している。

図1および図2、そして図3より、酸素濃度によってCuOの結晶構造が相違し、基板配向性の異方性の発現によって、摩擦係数が顕著に低いものとなることがわかる。

図4および図5は、ステンレス圧子並びにサファイア圧子の各々を用いた時の、10回の摩擦サイクル試験の平均値としての摩擦係数をスパッタガス（Ar + O₂）中のO₂濃度との相関性として例示したものである。図中の真空中（ 3×10^{-5} Pa）の表示は、摩擦係数測定時の真空度を示している。

図4ないし図5によって、O₂ガス85％分圧以下において、大気中および 1×10^{-5} Paの真空中のいずれにおいても摩擦係数は0.06以下であること、そして、特に、3～20％分圧の範囲においては、大気中および真空中の摩擦係数の差がほとんどないことがわかる。

産業上の利用可能性

この出願の発明によって、以上詳しく説明したとおり、摩擦係数を顕著に低く制御可能とした酸化銅薄膜の成膜方法が提供される。

この出願の発明である酸化銅薄膜の成膜方法により、大気中および超高真空中において小さな摩擦係数を有する酸化銅薄膜の成膜がはじめて実現され、また、成膜される酸化銅薄膜の組成および構造を変化させることで、摩擦係数を任意に制御することが容易に可能となることから、タービン、真空遮断器や宇宙駆動材料などの電力分野、航空・宇宙用部材のコーティング材料の製造に貢献するものと考えられる。また、この

出願の発明の酸化銅薄膜は、酸化による摩擦係数の増大を回避できるため長寿命な低摩擦材料として利用でき、さらには、用途に応じて摩擦係数の異なるコーティングを施すことも可能であることから、コーティング材料として強く実用化が期待される。

請求の範囲

1. 成膜用基板上に真空減圧下で、CuOを主とする酸化銅薄膜をプラズマ成膜することを特徴とする酸化銅薄膜低摩擦材料の成膜方法。
2. 希ガスと酸素ガスとの混合ガスを導入して酸化銅薄膜を成膜することを特徴とする請求項1の成膜方法。
3. 酸化銅薄膜は結晶配向させていることを特徴とする請求項1または2の成膜方法。
4. CuOをターゲットとしてプラズマスパッタ成膜することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかの成膜方法。
5. 基板上的酸化銅薄膜低摩擦材料であって、その組成においてCuOを主として、大気中および 3×10^{-5} Paの真空減圧中のいずれにおいても摩擦係数が0.06以下であることを特徴とする酸化銅薄膜低摩擦材料。
6. プラズマ成膜された薄膜であることを特徴とする請求項5の酸化銅薄膜低摩擦材料。
7. 酸化銅薄膜は結晶配向されていることを特徴とする請求項5または6の酸化銅薄膜低摩擦材料。
8. 請求項5ないし7のいずれかの酸化銅薄膜低摩擦材料により摺動面がコーティングされていることを特徴とする摺動装置。

図 1

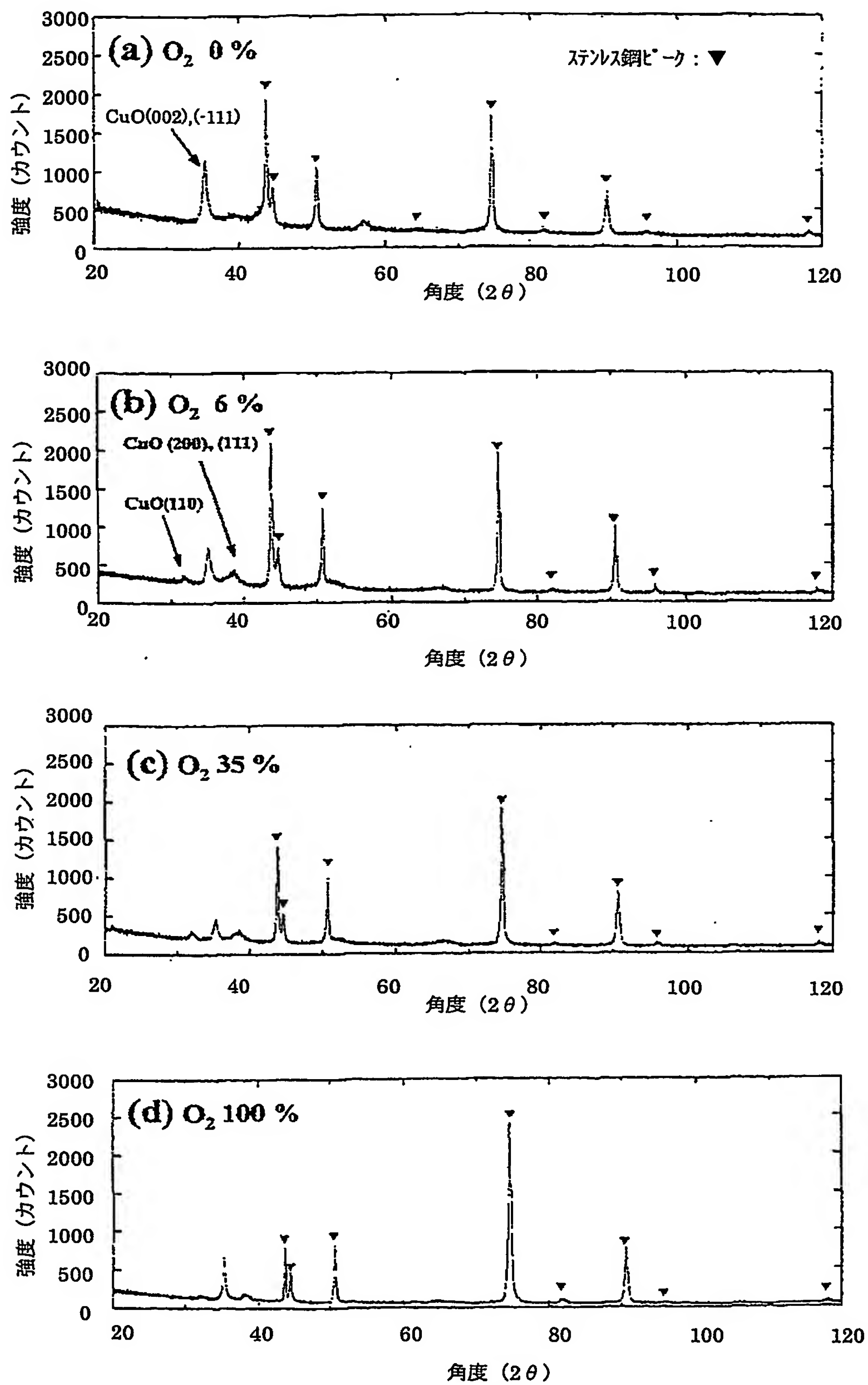


図 2

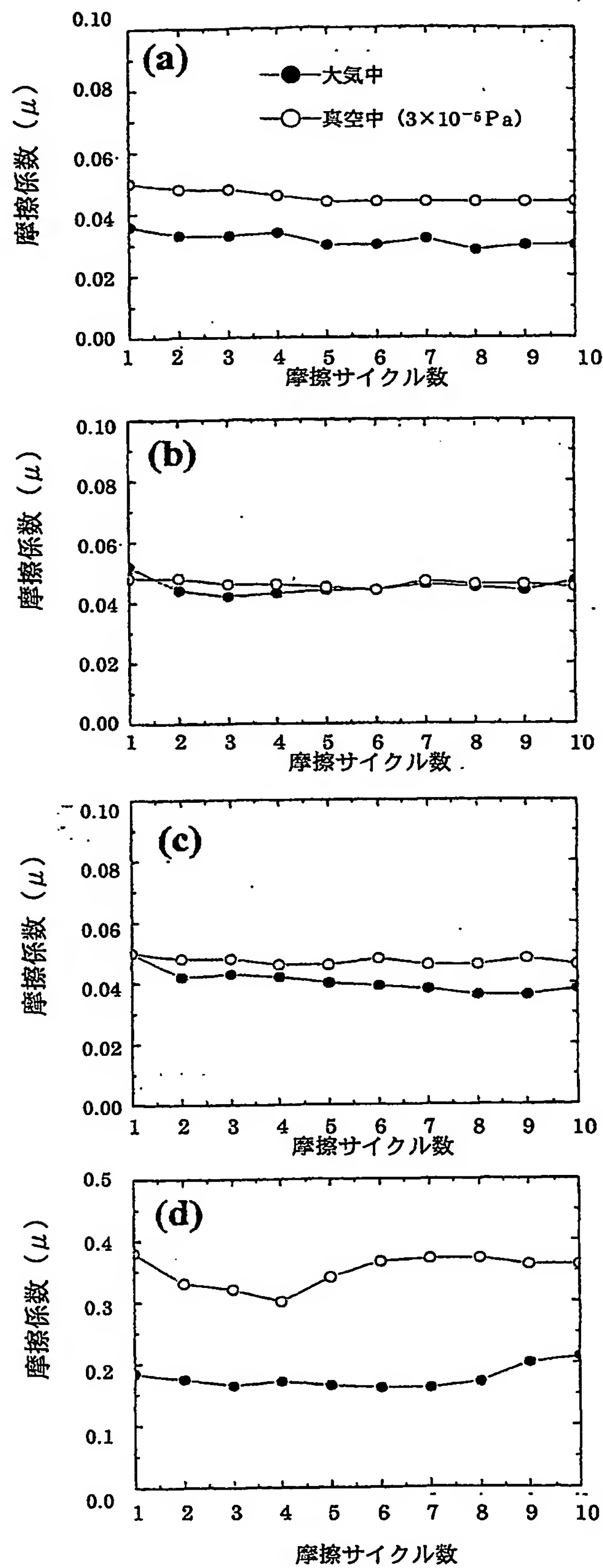


図 3

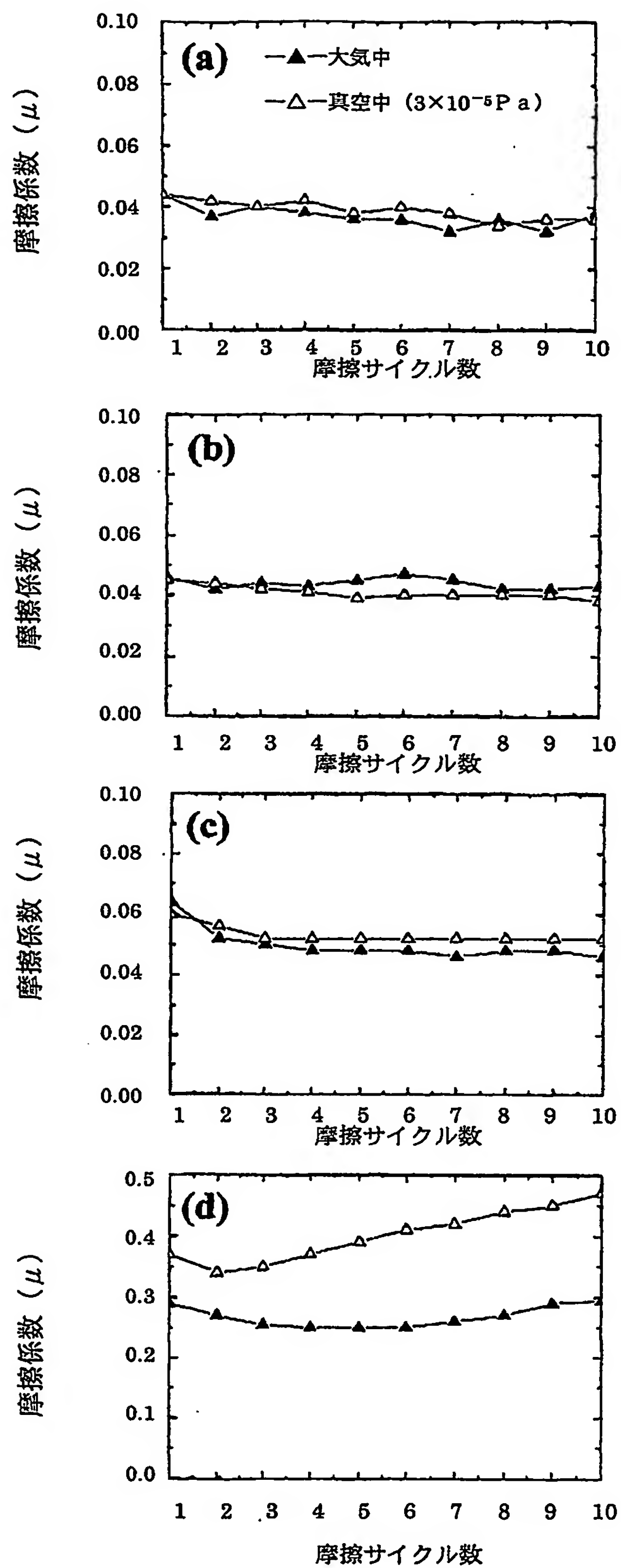


図 4

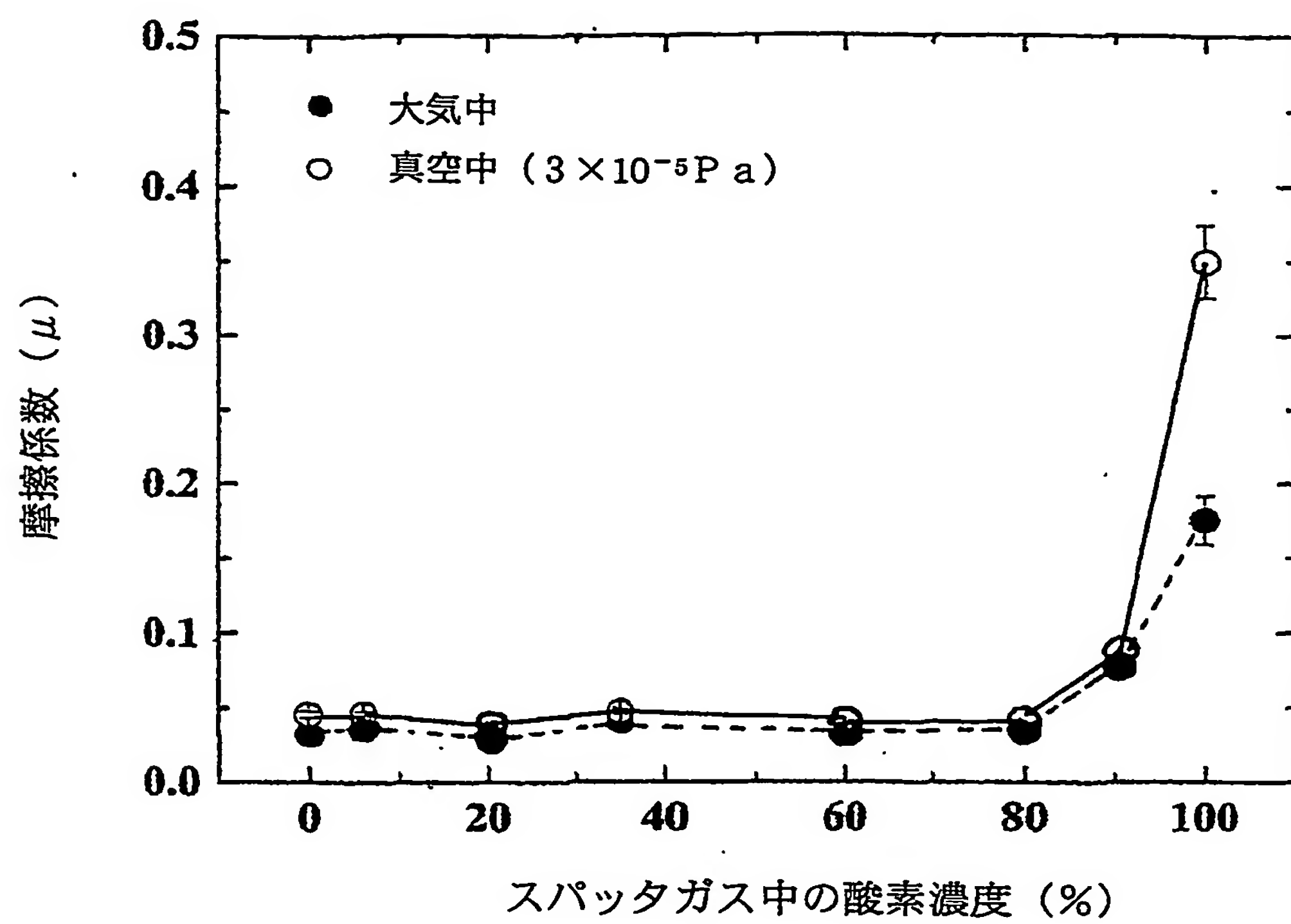
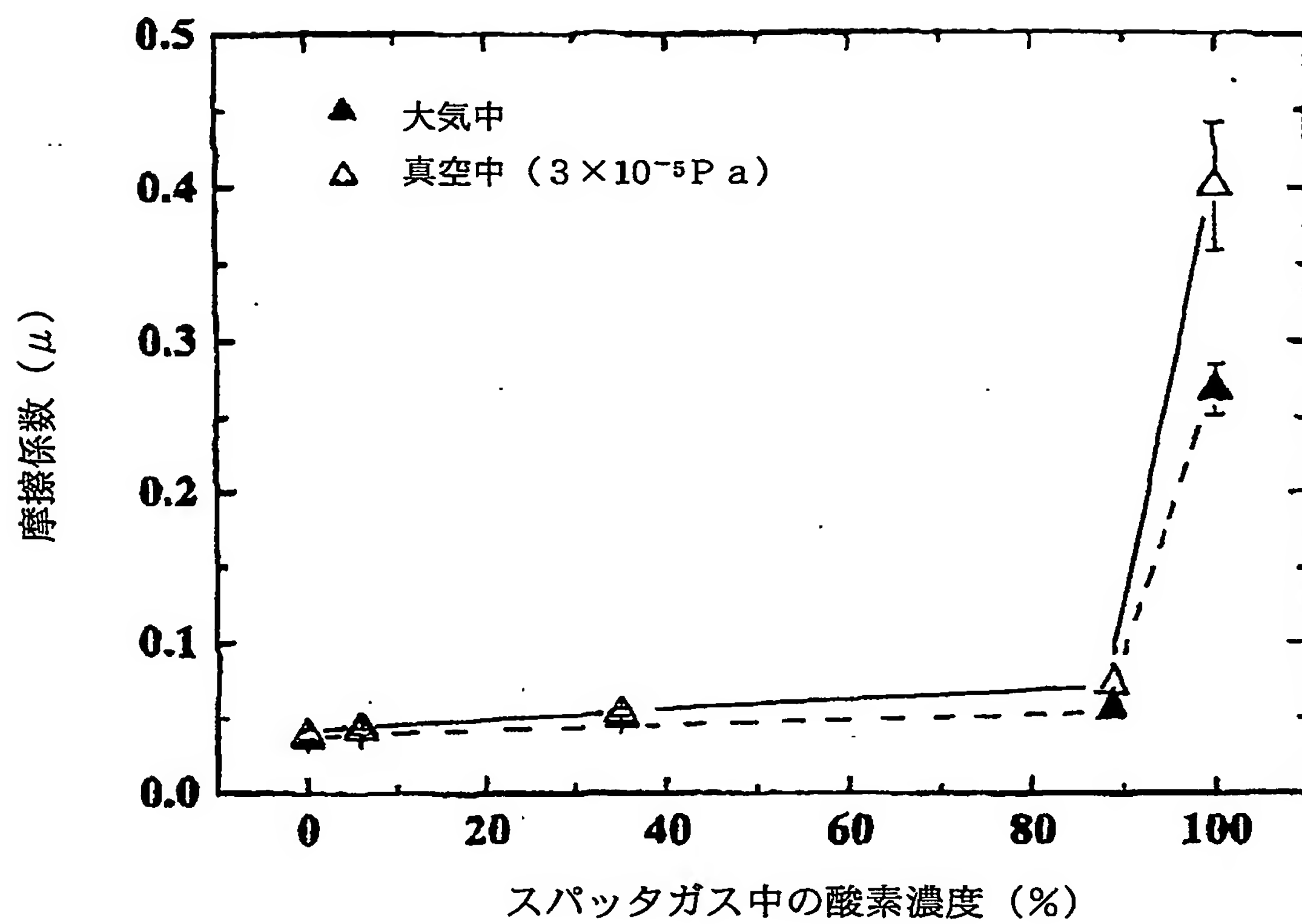


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005902

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C14/08, C23C14/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C14/08, C23C14/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS, SCIENCE DIRECT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-119578 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 23 April, 2003 (23.04.03), Full text (Family: none)	1, 2, 4 5-8
A	Y.WANG, et al., Friction and wear properties of partially stabilized zirconia with solid lubricant, WEAR, 1993, Vol.167, No.1, pages 23 to 31	1-8
A	Masahiro GOTO, et al., Control of frictional force on coating films of boron nitride-copper complex in ultra high vacuum, THIN SOLID FILMS, 2002, Vol.405, pages 300 to 303	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 July, 2004 (07.07.04)

Date of mailing of the international search report

27 July, 2004 (27.07.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005902

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Masahiro GOTO et al., Characteristics of thin films of hexagonal boron nitride mixed copper controlled by a magnetron co-sputtering deposition technique, APPLIED SURFACE SCIENCE, 2002, Vol.185, pages 172 to 176	1-8
P,X	JP 2003-277912 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 02 October, 2003 (02.10.03), Full text (Family: none)	1,3,4
P,X	Masahiro GOTO et al., Lubricative coating of copper oxide for aerospace applications, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 01 August, 2003 (01.08.03), Vol.94, No.3, pages 2110 to 2114	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C23C14/08, C23C14/34		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C23C14/08, C23C14/34		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年		
日本国公開実用新案公報 1971-2004年		
日本国登録実用新案公報 1994-2004年		
日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
JOIS, SCIENCE DIRECT		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2003-119578 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2003. 04. 23, 全文, (ファミリーなし)	1, 2, 4 5-8
A	Y. WANG, et al. Friction and wear properties of partially stabilized zirconia with solid lubricant, WEAR, 1993, Vol. 167, No. 1 p. 23-31	1-8
A	MASAHIRO GOTO, et al., Control of frictional force on coating films of boron nitride-copper complex in ultra high vacuum, THIN SOLID FILMS, 2002, Vol. 405, p. 300-303	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー		
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献		
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの		
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの		
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの		
「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 07. 07. 2004	国際調査報告の発送日 27. 7. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉田 直裕	4G 3028
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	MASAHIRO GOTO, et al., Characteristics of thin films of hexagonal boron nitride mixed with copper controlled by a magnetron co-sputtering deposition technique, APPLIED SURFACE SCIENCE, 2002, Vol.185, p.172-176	1-8
P X	JP 2003-277912 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2003.10.02, 全文, (ファミリーなし)	1, 3, 4
P X	MASAHIRO GOTO, et al., Lubricative coatings of copper oxide for aerospace applications, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2003.08.01, Vol.94, No.3, p.2110-2114	1-8